DOI: 10.25515/PMI.2018.2.107

Геология

УДК 549.211

ОБЪЕМНОЕ И ПОВЕРХНОСТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ПРИРОДНЫХ АЛМАЗАХ

Е.А.ВАСИЛЬЕВ[1], А.В.КОЗЛОВ[1], В.А.ПЕТРОВСКИЙ[2]
[1] *Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия*
[2] *Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия*

Рассмотрены различные варианты природного радиоактивного облучения кристаллов алмаза. Показано, что в природных алмазах отмечены случаи радиационного воздействия на весь объем кристаллов, при котором наводится равномерная зеленая окраска. При малых дозах облучения радиоактивное воздействие диагностируется по люминесценции системы GR1, при больших дозах появляется голубоватый оттенок, переходящий в зеленый цвет, при максимальном объемном облучении кристаллы становятся черными. Приведено исследование кристаллов с равномерно распределенной по объему черной окраской. Предполагается, что основным источником радиации при облучении таких кристаллов может быть растворенный в воде ^{222}Rn и продукты его распада. Рассмотрены геологические ситуации, в которых может происходить облучение алмазов за счет распада содержащегося в воде ^{222}Rn.

***Ключевые слова*:** алмаз, облучение, окраска, вакансии, ИК-спектроскопия

***Как цитировать эту статью*:** Васильев Е.А. Объемное и поверхностное распределение радиационных дефектов в природных алмазах / Е.А.Васильев, А.В.Козлов, В.А.Петровский // Записки Горного института. 2018. Т. 230. С. 107-115. DOI: 10.25515/PMI.2018.2.107

Введение. На поверхности кристаллов алмаза из россыпей часто встречаются следы облучения в виде пятен пигментации [27]. Отдельные пятна диаметром до 60 мкм бурого или зеленого цвета имеют круглую форму, их скопления могут занимать значительную часть поверхности кристалла. Встречаются кристаллы, у которых вся поверхность окрашена, и такой кристалл приобретает зеленоватый или желтоватый цвет. Намного более редким типом следов радиационного воздействия является равномерная окраска всего объема кристаллов.

Как установлено многочисленными исследованиями, причиной появления пятен пигментации служит контакт алмаза с зернами радиоактивных минералов. Кристаллы с пятнами пигментации или зеленой окраской обнаруживают в основном в россыпях [1, 21, 28], где тяжелые радиоактивные минералы накапливаются вместе с алмазом. На кристаллах из коренных месторождений пятна пигментации встречаются намного реже и в основном в коре выветривания [1, 14, 19]. Известны случаи объемной зеленой окраски радиационного происхождения в алмазах из коренных месторождений [4], но гораздо чаще встречаются кристаллы с поверхностным зеленым окрашиванием [30]. В зависимости от дозы радиационная окраска может быть цвета морской волны, светло-, темно-зеленой или черной [32].

Постановка проблемы. В лабораторных условиях черная окраска алмаза возникает после облучения нейтронами, протонами, электронами, α-частицами, ионами [32]. Случаи облучения алмаза рентгеновским излучением единичны [12], так как сечение поглощения γ-квантов мало [11] и требуется большая экспозиция для наведения значимой концентрации радиационных дефектов. Поглощение света облученным алмазом в видимом диапазоне происходит на собственных дефектах кристаллической структуры – нейтральной вакансии V^0 и азотно-вакансионных дефектах H3 и H4 [32]. Максимум пропускания в спектрах поглощения видимого диапазона составляет 400-500 нм, что воспринимается глазом как голубой или голубовато-зеленый цвет. При облучении помимо вакансий образуется множество других дефектов кристаллической структуры, связанных со смещением атомов углерода из равновесного положения. Эти дефекты обусловливают бесструктурное (серое) поглощение. Некоторые радиационные дефекты вызывают узкие полосы поглощения в видимом и инфракрасном диапазонах [15, 31].

Ионизирующее излучение разных видов проникает в алмаз на разную глубину. Ионы, протоны, α-частицы, электроны с энергией до 500 кэВ проникают в кристалл на 10-100 мкм и вызывают только приповерхностное окрашивание. Электроны с энергией более 1 МэВ и нейтроны проникают через весь кристалл, обеспечиваю равномерное объемное распределение радиационных дефектов. При облучении крупных бриллиантов иногда наблюдается «эффект зонтика»,

обусловленный отсутствием радиационной окраски на острие шипа. По этому эффекту была установлена искусственная окраска бриллианта «Deepdene» массой 104 карата [8]. Выявление и исследование кристаллов с объемной радиационной природой окраски дают возможность совершенствовать способы и критерии диагностики и разделения природной и искусственной черной окраски. Эти исследования позволяют получить и новые данные по геологии и особенностям формирования россыпных алмазных месторождений.

Образцы. Исследована природа окраски шести черных кристаллов алмаза, которые были переданы нам как необработанные алмазы из аллювиальных отложений р.Макаубас, штат Минас-Жерайс, Бразилия (рис.1). Исследован также один черный кристалл из аллювиальной россыпи р.Большой Щугор Среднего Урала из коллекции ВСЕГЕИ.

В штате Минас-Жерайс распространены аллювиальные отложения с повышенным содержанием радиоактивных минералов. Кроме того, встречаются геологические объекты различной природы с повышенным содержанием радиоактивных минералов. Три кристалла из бразильской коллекции были октаэдроидами размером 2-3 мм, два кристалла – уплощенными по оси четвертого порядка додекаэдроидами размером 2-3 мм и один тетрагексаэдроид размером около 1,5 мм. Уральский образец U1 имеет размер 4 × 6 мм, ранее он был уплощен шлифованием до толщины 1,2-1,6 мм.

Все кристаллы имели алмазный блеск, гладкую поверхность и антрацитово-черный цвет. В очень ярком проходящем свете только самый маленький кристалл 10/22 слабо просвечивал зеленым, остальные были непрозрачны.

Аппаратура и методы. На первом этапе проведены исследования целых кристаллов, далее из бразильских образцов вырезаны пластины толщиной 0,4-0,5 мм. Из октаэдроидов пластины были вырезаны лазером по плоскости [001] и затем отполированы. Из додекаэдроидов пластины были изготовлены шлифованием в плоскости уплощения. Различные технологии изготовления пластин сопровождались различным нагревом при обработке: при лазерной резке температура образцов не достигает 400 °С, а при шлифовании может превышать 700 °С. После изготовления пластины также были исследованы комплексом методов.

В видимом и инфракрасном (ИК) диапазонах спектры поглощения регистрировали на спектрометре VERTEX-70 с микроскопом Hyperion 1000 (Bruker). Спектры поглощения в ИК-диапазоне фиксировали со спектральным разрешением 1 $см^{-1}$. Спектры поглощения пластин регистрировали на различных участках размером 100 × 100 мкм для выявления возможных внутренних неоднородностей. По спектрам ИК поглощения рассчитаны концентрации азота в форме структур-

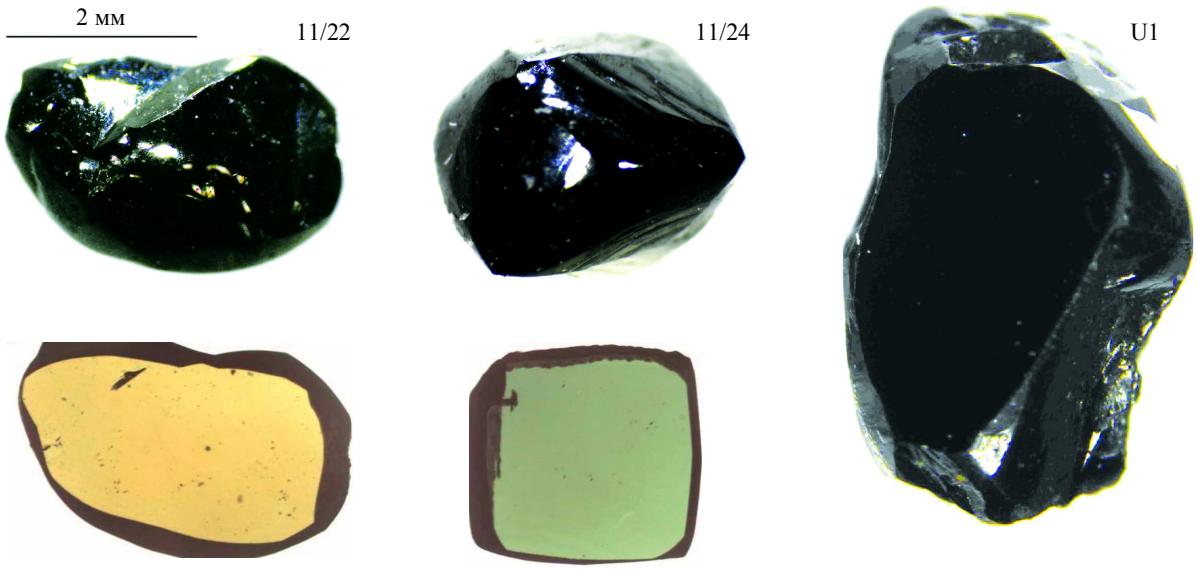


Рис.1. Фотографии некоторых исследованных кристаллов и вырезанных из них пластин (нижний ряд). Образцы 11/22, 11/24 представляют кристаллы из Бразилии с коричневой и зеленой окраской, пластины из которых были изготовлены соответственно шлифованием (с нагревом до 600 °С) или вырезаны лазером (нагрев до 400 °С). Образец U1 обнаружен в аллювиальной россыпи р.Большой Щугор Среднего Урала

ных дефектов A и B1, определены коэффициенты поглощения полос B2 (platelets) α_{B2} и 3107 см$^{-1}$ α_{3107}. Концентрацию азота вычисляли по известным калибровкам [9, 10]. Спектры поглощения в видимом диапазоне регистрировали с разрешением 8 см$^{-1}$ при комнатной температуре и при 77 К с термостатом Lincam THMS600.

Результаты исследования. В видимом диапазоне черные кристаллы были непрозрачны, оптическое пропускание начиналось от 720 нм и было минимальным в области 750-1100 нм. При комнатной температуре в спектрах регистрируется плечо на 740 нм и система с бесфононной линией при 1076 нм. В спектрах ИК-поглощения присутствуют системы поглощения A, B1, B2, 3107 см$^{-1}$. В спектрах поглощения всех бразильских кристаллов присутствует полоса с максимумом 1530 см$^{-1}$ и коэффициентом поглощения α_{1530} = 0,6÷0,7 см$^{-1}$ (рис.2, *а*).

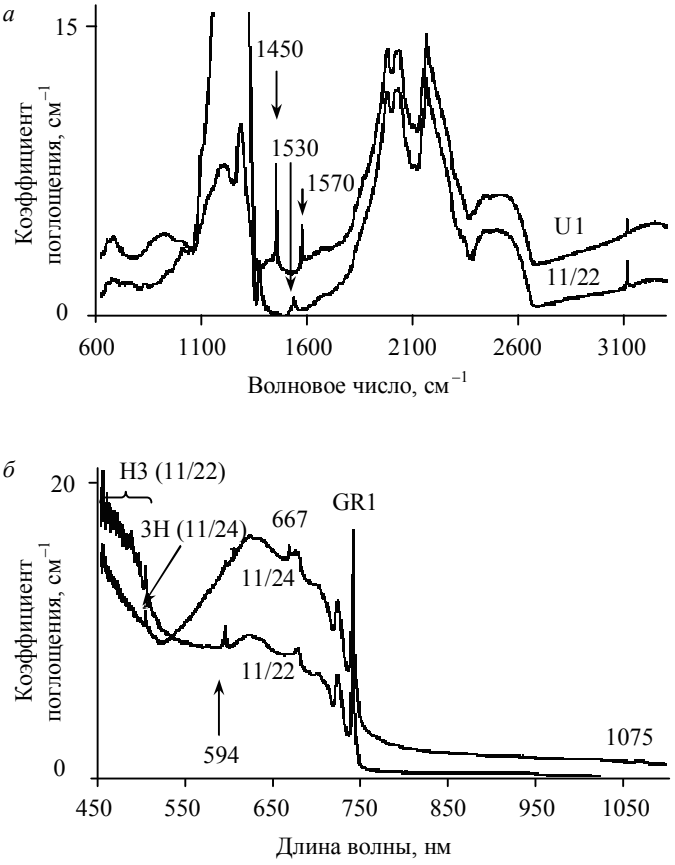


Рис.2. Спектры поглощения: *а* – в ИК-диапазоне черного кристалла U1 (Урал) и пластины 11/22; *б* – в видимой области пластин 11/22 и 11/24 (при 77 К)

Пластины, выпиленные из кристаллов лазером, имели очень насыщенный зеленый, а изготовленные шлифованием – коричневый цвет (см. рис.1). Окраска пластин равномерная, особенностей в цвете приповерхностных областей не выявлено, окрашивающие включения не обнаружены. Незначительные вариации в насыщенности окраски наблюдаются только в пластине 11/25. Все кристаллы имеют внутренние неоднородности по концентрации азотных дефектов A, B1, системам поглощения B2 и 3107 см$^{-1}$. Эти неоднородности не влияют на цвет или насыщенность окраски. Диапазоны изменения концентрации азота и коэффициентов поглощения основных систем поглощения приведены в таблице.

Результаты исследования пластин методами абсорбционной спектроскопии

Номер образца (цвет пластины)	A, ppm	B1, ppm	N_{tot}, ppm	N_{B1}, %	α_{B2}, см$^{-1}$	α_{3107}, см$^{-1}$	α_{740}, см$^{-1}$ (T = 300 К)	A_{740}, см$^{-2}$ (T = 77 К)
10/21 (коричневый)	770-1100	200-360	1460-970	19-25	2,2-6,5	0,1-5,3	5,2	800
11/22 (коричневый)	660-1020	<60	660-1080	<5	0-1,2	1,8-8,2	6	875
10/22 (коричневый, зеленый до распиловки)	160	200	360	55	9	0,9	4,5	1010
11/24 (зеленый)	350-430	250-415	600-850	42-50	9,5-16,6	0,16-0,23	9,2	870
11/25 (зеленый)	240-790	200-1350	850-1900	20-75	4-38	0,3-4	8	820
11/21 (зеленый)	30-150	0-220	40-370	0-70	0-12,2	0-0,5	10,8	810
U1	140	50	190	26	0,6	0,8	–	–

В спектрах поглощения видимого диапазона зеленых пластин регистрируются системы поглощения 1077 нм, GR1 (740 нм), 3H (503 нм), 678, 667, 639, 595 нм (рис.2, *б*). При комнатной температуре во всех образцах коэффициент поглощения полосы 1077 нм α_{1077} = 0,6 см$^{-1}$. При температуре 77 К полоса 1077 нм почти исчезает. Ее ширина на половине высоты снижается от 10 до 2 см$^{-1}$, положение не изменяется; появляется полоса 1070 нм$^{-1}$ с шириной на половине высоты 15 см$^{-1}$. В спектрах поглощения коричневых пластин вместо системы 3H регистрируется система H3 с характерными фононными повторениями; коэффициент поглощения фононного

крыла системы GR1 почти в 2 раза ниже, чем в зеленых образцах. Значения интегрального коэффициента поглощения бесфононной линии GR1 A_{740} в зеленых и коричневых кристаллах не имеют систематических отличий. Концентрация нейтральной вакансии V^0 в соответствии с калибровками [13] составляет $(0,8\text{-}1)10^{18}$ см$^{-1}$.

В спектрах ИК-поглощения образцов из Бразилии после изготовления пластин полоса поглощения 1530 см$^{-1}$ не регистрируется. Вместо этой полосы появились полосы с максимумами при 1450 см$^{-1}$ (H1a) и 1570 см$^{-1}$. Коэффициент поглощения полосы H1a у разных кристаллов из Бразилии находился в диапазоне 0,6-6,4 см$^{-1}$, коэффициент поглощения полосы 1570 см$^{-1}$ $\alpha_{1570} \approx 0,8$ см$^{-1}$. У образца U1 соответствующие значения 5,5 и 2,0 см$^{-1}$.

Обсуждение результатов. Все исследованные кристаллы изначально были непрозрачны в видимом диапазоне. Эта непрозрачность обусловлена очень насыщенной однородной зеленой окраской кристаллов Зеленая окраска в спектрах проявляется комбинацией полос поглощения GR1 и бесструктурного (серого) поглощения. В результате облучения в равной концентрации генерируются вакансии, проявляющиеся как система GR1, и межузельные атомы, проявляющиеся как полоса 1530 см$^{-1}$. Однако подвижность межузельных атомов гораздо выше, поэтому их концентрация зависит от температуры облучения и, по-видимому, его интенсивности. Пока не существует критериев для оценки интенсивности облучения, но есть критерии определения температуры, выше которой кристаллы после отжига не нагревались. В экспериментах по отжигу облученных нейтронами кристаллов алмаза [31] установлено, что снижение амплитуды полосы 1530 см$^{-1}$ начинается при 200 °C, в исследовании [24] снижение амплитуды наблюдалось уже от 150 °C. Следовательно, исследованные кристаллы после облучения в естественных условиях не нагревались выше 150 °C. Изготовленные шлифованием пластины при обработке нагревались до температуры выше 600 °C, такой отжиг привел к снижению бесструктурного поглощения в области фононного крыла GR1 и изменению цвета с зеленого на коричневый.

Проанализируем возможные виды излучения, которые могли вызвать черную окраску. Ионизирующее излучение в природных системах представлено α-, β-частицами и γ-квантами. В лабораторных экспериментах по исследованию радиационных дефектов часто используется нейтронное излучение [28, 31], но его интенсивность в природных системах намного ниже. Уникальной системой, в которой было нейтронное излучение, является знаменитый природный урановый реактор в Окло. При работе этого реактора температура повышалась до 500 °C [18], что выше установленного температурного лимита исследуемых кристаллов.

Исследование зависимости увеличения объема алмаза от дозы нейтронного облучения выявило интересный эффект насыщения [3]. В результате нейтронного облучения при температуре 270 °C объем кристаллов увеличивается до 2,5 % (флюенс нейтронов $2\cdot10^{20}$ см$^{-2}$), после чего рост объема с увеличением экспозиции прекращается [3]. С понижением температуры облучения порог увеличения объема достигает 40 % [29]. Отжиг таких алмазов позволяет восстановить кристаллическую структуру, если увеличение объема было менее 12 %. Достигаемый при температуре 270 °C эффект насыщения [3] вызывается, возможно, динамическим восстановлением структуры. Восстановление структуры может происходить за счет очень высокой подвижности межузельных атомов углерода даже при комнатной температуре [14]. Аналогичные процессы восстановления структуры, по-видимому, могут наблюдаться при естественном облучении низкой интенсивности. Кроме того, известен эффект стимуляции отжига дефектов кристаллической структуры γ-излучением [25], роль которого может быть особенно велика при длительных процессах. Этими факторами могут объясняться близкие у всех кристаллов из Бразилии коэффициенты поглощения полос 1530 и 1570 см$^{-1}$ и системы GR1. Облучение реакторными нейтронами с потоком выше 10^{18} см$^{-2}$ приводит не только к возникновению полос 1530, 1570 см$^{-1}$, GR1, но и к росту серого поглощения во всем спектральном диапазоне, особенно в однофонной области до 1350 см$^{-1}$ и выше 2500 см$^{-1}$ [20, 24]. Серое поглощение начинает снижаться при отжиге выше 200 °C и может рассматриваться как индикатор искусственного облучения.

Известные поверхностные пятна пигментации формируются α-частицами, которые проникают в алмаз не глубину 10-30 мкм [7, 27]. Эти области при высокой дозе облучения выде-

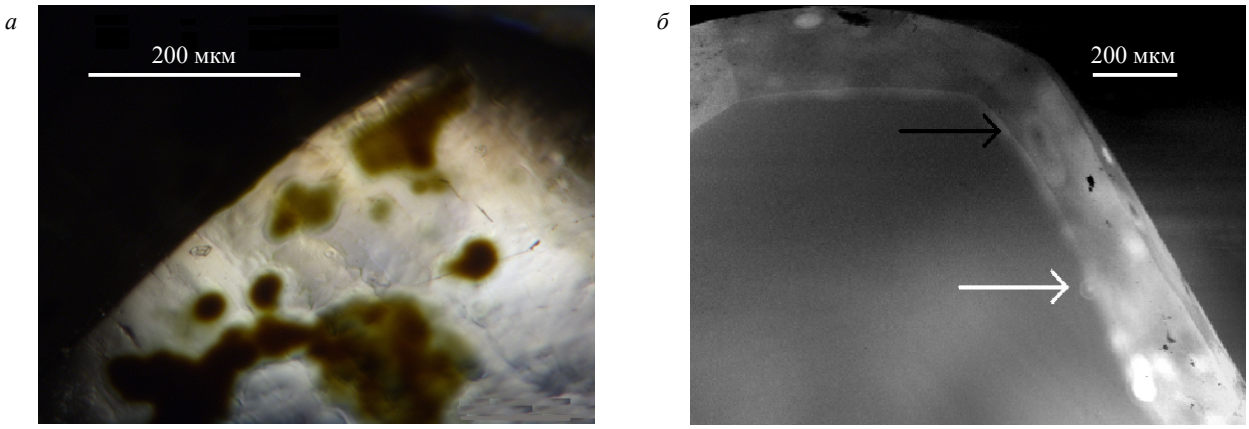


Рис.3. Изображения кристаллов с пятнами пигментации: *а* – поверхность кристалла с коричневыми пятнами пигментации в проходящем свете, виден контур, возникающий за счет внутренних напряжений; *б* – катодолюминесцентное изображение (автор А.В.Антонов) пластины алмаза со следами поверхностного облучения; белой стрелкой показана люминесцирующая зона облучения точечным источником (от зерна радиоактивного минерала размером до нескольких микрометров); на поверхности видны как яркие области, так и темные (одна из них отмечена черной стрелкой), в которых повышенная доза облучения начинает тушить люминесценцию

ляются в рельефе поверхности, имеют очень контрастную границу, обусловленную по-видимому, высоким уровнем внутренних напряжений, вызванных увеличением объема облученной области (рис.3, *а*).

Не проявляющиеся в окраске облученные области могут визуализироваться яркой люминесценцией при электронном или фотовозбуждении. При увеличении дозы облучения люминесценция полностью тушится, облученные области начинают выделяться по цвету, становясь полноценными пятнами пигментации. На рис.3, *б* черной стрелкой выделена темная в катодолюминесценции центральная часть облученной зоны, в которой люминесценция тушится. Четкая граница облученного объема возникает после проникновения в кристалл α-частиц или электронов с фиксированной энергией [27]. Белой стрелкой там же выделена облученная область с четко различаемым ярким кольцом, маркирующим границу проникновения α-частиц от зерна радиоактивного минерала. Для α-частиц с энергией 8,8 МэВ глубина проникновения составляет 28 мкм [27]. Радиационные дефекты распределены равномерно по глубине облученного параллельным пучком α-частиц объема. Концентрация радиационных дефектов в пятнах пигментации может быть в 20 раз и более выше, чем в описываемых черных кристаллах. Так, оптическая плотность алмаза в области пятна пигментации в фононном крыле полосы GR1 может достигать 0,3 [16, 27], что при глубине облучения 0,002 см соответствует коэффициенту поглощения 150 $см^{-1}$. В исследуемых черных кристаллах коэффициент поглощения в фононном крыле полосы GR1 достигает только 10 $см^{-1}$. Встречаются полностью непрозрачные коричневые и зеленые пятна пигментации с еще большими значениями коэффициента поглощения [16]. В исследованных кристаллах такие приповерхностные неоднородности отсутствуют или слабо выражены (кристалл 11/21).

Следующий вид ионизирующего излучения – β-излучение генерируется во многих радиоактивных системах. Глубина проникновения электронов в алмаз, в соответствии с формулой Канайа – Окаямы [29], составляет для энергии 20 кэВ; 0,7 и 1 МэВ соответственно 2,5 мкм; 1 и 2 мм. Как следует из приведенных значений, электроны с энергией менее 0,7 МэВ не могут наводить равномерную по объему концентрацию дефектов в кристаллах размером более 2 мм. В сериях распада изотопов ^{238}U и ^{232}Th энергия электронов может достигать 5 МэВ (^{210}Pb, ^{208}Pb), что соответствует проникновению электронов в алмаз на 30 мм. Для многих изотопов максимальная энергия электрона превышает 1 МэВ (^{210}Bi, ^{214}Bi, ^{214}Pb, ^{228}Ac, ^{234}Pa, ^{214}Po). Характерной особенностью β-распада являет непрерывный спектр энергии электронов, среднее значение энергии составляет 1/3 максимального. Вследствие, во-первых, непрерывного спектра энергий, во-вторых, распада короткоживущих изотопов с максимальной энергией меньше 1 МэВ (^{234}Th, ^{228}Ra, ^{212}Pb) зона природного электронного облучения в алмазе не может иметь четких границ, а концентрация дефектов уменьшается от поверхности к центру кристаллов. Исходя из изложенного, даже

при непосредственном контакте радиоактивной среды с алмазом, β-излучение не могло вызвать равномерную по объему окраску. Обсуждаемые кристаллы не соприкасались с радиоактивными минералами, но находились в среде с высоким радиационным фоном.

Последний возможный вид радиоактивного излучения, который может приводить к объемному наведению дефектов кристаллической структуры – γ-излучение, всегда сопровождающее α- и β-распад. В лабораторных условиях рентгеновское излучение очень редко применяется для наведения радиационных дефектов в алмазе [16], потому что его сечение поглощения мало и для достижения заметной концентрации дефектов необходима длительная экспозиция. Алмаз считается «прозрачным» для рентгеновского излучения, однако длительность экспозиции в природных условиях может компенсировать низкое сечение поглощения. Расчеты показывают [11], что эффективность генерации вакансий рентгеновским излучением сопоставима с эффективностью электронов таких же энергий. Таким образом, несмотря на низкое сечение поглощения, γ-излучение является мощным, но не принимаемым обычно во внимание генератором дефектов кристаллической структуры в алмазе. Так, при исследовании пластин, выпиленных из кристаллов алмаза, мы неоднократно обнаруживали систему люминесценции GR1 в спектрах фотолюминесценции центра кристаллов [2].

Оценка дозы облучения по коэффициентам поглощения полос 1530 $см^{-1}$, GR1, 1076 $см^{-1}$ возможна только для эквивалентных по температуре и интенсивности облучения экспериментов. Кроме того, вокруг образовавшегося дефекта существует зона напряжений, в пределах которой энергия смещения атомов существенно снижается и константы взаимодействия матрицы с излучением существенно изменяются. Из-за этих факторов скорость образования радиационных дефектов с ростом дозы возрастает [26]. Если допустить, что концентрация наведенных дефектов зависит только от флюенса нейтронов, то можно оценить дозу облучения следующим образом: в исследовании [24] при флюенсе реакторных нейтронов 10^{19} $см^{-2}$ и температуре 50 °С коэффициент поглощения полосы 1570 $см^{-1}$ $\alpha_{1570} = 5{,}5$ $см^{-1}$. В исследованных нами кристаллах $\alpha_{1570} \approx 0{,}9$ $см^{-1}$, что при облучении в соответствии с условиями работы [24] соответствует флюенсу $1{,}6 \cdot 10^{18}$ $см^{-2}$.

Проведем оценку необходимого для получения наблюдаемой концентрации вакансий флюенса γ-квантов. Согласно расчету [11], квант с энергией 1 МэВ производит 0,03 вакансии на сантиметр пробега. Соответственно для достижения наблюдаемой концентрации вакансий 10^{18} $см^{-3}$ необходим флюенс γ-квантов $3{,}3 \cdot 10^{19}$ $см^{-2}$. В работе [12] после облучения квантами с энергией 1,17 и 1,33 МэВ (^{60}Co-источник) флюенсом $4 \cdot 10^{18}$ $см^{-2}$ значение коэффициента поглощения бесфононной линии системы GR1 составило 0,18 $см^{-1}$, что в 8,5 раз меньше наблюдаемого нами. Для получения наблюдаемого коэффициента поглощения системы GR1 необходим флюенс $4 \cdot 10^{18} \cdot 8{,}5 = 3{,}4 \cdot 10^{19}$ $см^{-2}$, что согласуется с приведенным выше расчетным значением.

Оценим концентрацию ^{238}U в окружающей среде, необходимую для наведения γ-излучением в алмазе наблюдаемого количества вакансий. Предположим, что радиоактивная алмазовмещающая среда состояла из силикатно-карбонатной матрицы, по абсорбционным характеристикам эквивалентной пористому бетону. Ограничим рассмотрение объема зоной 100-кратного ослабления потока квантов энергии 1 МэВ (ослабление энергии фотонов не учитываем), которая в пористом бетоне с плотностью 1,8 $г/см^3$ составляет 50 см [17].

В полном ряду распада ^{238}U излучается более 50 γ-квантов, но энергия большей части из них менее 0,25 МэВ [22]. Возьмем явно завышенные параметры: пусть при распаде атома ^{238}U в итоге излучается 20 квантов с энергией 1 МэВ. Соответственно для генерации наблюдаемого количества вакансий необходим поток, создаваемый распадом $1{,}65 \cdot 10^{18}$ атомов ^{238}U. В модели бесконечной излучающей среды количество распадов ^{238}U в 1 $см^3$ для обеспечения такого количества квантов должно составить $1/50 \cdot 1{,}65 \cdot 10^{18}$ $см^{-3} = 3{,}3 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$. При геологической длительности 1 млн лет вычисленная по закону радиоактивного распада необходимая концентрация C [^{238}U] $= 2{,}2 \times 10^{20}$ $см^{-3}$, т.е. при всех занижающих допущениях содержание ^{238}U составляет более 2,5 %. Такое высокое содержание неизбежно вызвало бы и сильное поверхностное облучение α-частицами, признаки которого не обнаружены.

Известно, что основными γ-излучателями в ряду распада урана являет летучий и хорошо растворимый в воде ^{222}Rn и продукты его распада, образующие короткоживущие изотопы. Воз-

можно, что облучение исследованных алмазов происходило в локальных участках выхода вод, насыщенных ^{222}Rn и продуктами его распада. Известно, что активность ^{222}Rn в воде может достигать 10^8 Бк/м^3 [6]. При указанной активности в модели бесконечной среды длительность облучения алмаза для достижения концентрации нейтральной вакансии 10^{18} см$^{-3}$ составляет 10^9 лет. Такая длительность не может иметь геологического обоснования. Для объяснения наблюдаемой окраски необходимо допустить, что в достаточно редких геологических ситуациях могут наблюдаться воды с активностью радона на уровне 10^{11}-10^{12} Бк/м^3 (10^{11} ат/см^3). В случае облучения продуктами распада ^{222}Rn вклад облучения α-частицами в окраску менее значителен, чем вклад γ-квантов. Вследствие распада атома ^{222}Rn и его продуктов образуется четыре α-частицы (5,3-7,7 МэВ). Флюенс α-частиц, проникающих в алмаз от поверхностного слоя толщиной 30 мкм, для достижения указанной концентрации вакансии составляет $4\cdot10^{14}$ см$^{-2}$. Как показано в работе [27], следы облучения алмаза флюенсом нейтронов 10^{14} см$^{-2}$ (8,8 МэВ) не различимы на фотографии. В сравнении с интенсивностью окраски в пятнах пигментации, черные алмазы окрашены слабо: коэффициент поглощения системы GR1 в них в 15 раз меньше.

У образцов из Бразилии одинаковая концентрация первичных радиационных дефектов, и следовательно, либо одинаковая доза облучения, либо имеет место некоторый эффект насыщения, аналогичный наблюдаемому при нейтронном облучении. Уникальность кристаллов с такой черной окраской заставляет усомниться в том, что шесть образцов могли иметь одинаковую дозу облучения в природных условиях, и поэтому следует допустить возможность искусственного облучения этих кристаллов.

Геологические условия, которые могут обеспечить длительное γ-облучение кристаллов алмаза, должны удовлетворять следующим требованиям:

1) поскольку алмазы с объемной черной окраской встречены в россыпях, необходима обстановка литогенеза, благоприятная для их образования;

2) необходимость длительной экспозиции предполагает докембрийский возраст первичных россыпей и их продолжительную сохранность до размыва и перехода алмазов в современные россыпи;

3) в алмазоносных россыпях должны реализоваться условия, благоприятные для накопления радиоактивных минералов;

4) в области нахождения алмазов должен быть активный водообмен, определяющий перенос радона от источника радиации к алмазам.

Эти условия могут быть реализованы при образовании месторождений урана формации фундамента древних платформ [5]. В наибольшей степени данным условиям удовлетворяют урановые и золото-урановые месторождений в древних конгломератах и месторождения типа несогласия. В этих месторождениях урановая минерализация приурочена к горизонтам грубообломочных пород докембрийского возраста, которые являются благоприятными и для накопления россыпных алмазов. На месторождении Витватерсранд в ураноносных конгломератах нижнего протерозоя алмазы давно известны и для них характерна радиогенная зеленая окраска приповерхностной зоны. Оба типа месторождений в структурном отношении приурочены к наложенным протерозойским впадинам со значительными глубинами погружения, что определяет возможность активного водообмена при миграции вод от бортов (уступов) впадин к ее центральной наиболее погруженной части.

В обстановках, характерных для формирования месторождений типа несогласия, существуют наиболее благоприятные условия для реализации всех оговоренных выше условий формирования объемной черной окраски алмазов при наличии этого минерала в базальном горизонте грубообломочных пород. Для такой обстановки не требуется накопление урана в количествах, достаточных для отнесения этой концентрации к промышленным месторождениям. В этих случаях достаточно формирование повышенной концентрации урана в области несогласия и длительной миграции вод, содержащих растворенный радон. Значительная длительность и полихронность образования месторождений урана данного типа [5] также способствует достижению необходимых для формирования объемной черной окраски доз γ-облучения.

Источником радиоактивности могут быть и месторождения урана древних платформ других типов. Например, в Бразилии, в области развития алмазоносных россыпей, в подстилающих по-

родах кристаллического фундамента известны железо-урановые месторождения и проявления, которые также могли служить источником радона.

Таким образом, пятна пигментации – это независимый от объемной окраски вид следов радиационного воздействия. Эти два типа окраски могут сосуществовать в одном кристалле, но образуются в разных геологических ситуациях. Стабильность радиационных дефектов в алмазе позволяет использовать его как природный дозиметр по аналогии с каолинитом, кварцем, полевыми шпатами. Зеленая объемная окраска знаменитых алмазов «Орлов», «Зеленый Дрезден» , «The Ocean Dream» [8], по-видимому, также имеет радиационную природу.

Заключение. Приведенное исследование показывает, что помимо широко распространенных поверхностных пятен пигментации кристаллы могут иметь объемную окраску радиационной природы. В некоторых, очень редких случаях, объемное облучение может приводить к черной окраске, наведенной γ-излучением длительной экспозиции. Источником радиации для таких случаев могут быть урансодержащие минералы высокой концентрации. При этом кристаллы должны иметь приповерхностные слои с более сильной окраской за счет α-облучения. Источником радиации могут быть локальные потоки ^{222}Rn, продукты распада которого являются эффективными γ-излучателями и не приводят к интенсивному контактному α-облучению. Черные алмазы с радиационной окраской, во-первых, очень редки в природе, во-вторых, не извлекаются люминесцентными сепараторами и, в-третьих, могут неверно диагностироваться при ручном отборе. Аналогичные камни с менее выраженной зеленой окраской встречаются не только на Урале и в Бразилии, но и в Якутии, Африке, на Борнео. Геологическая обстановка, в которой алмазы получили окраску, требует дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Зинчук Н.Н.* Типоморфизм алмаза Сибирской платформы / Н.Н.Зинчук, В.И.Коптиль. М.: Недра, 2003. 603 с.

2. Инфракрасная спектроскопия и внутреннее строение алмазов россыпи Ичетью (Средний Тиман, Россия) / Е.А.Васильев, В.А.Петровский, А.В.Козлов, А.В.Антонов // Записки Российского минералогического общества. 2017. № 2. С. 58-72.

3. *Николаенко В.А.* Влияние интенсивности реакторного облучения на расширение кристаллической решетки алмаза / В.А.Николаенко, Е.А.Красиков // Атомная энергия. 2014. № 4. С. 223-230. DOI:10.1007/s10512-014-9782-7

4. О радиационном происхождении объемной зеленой окраски природных алмазов / С.В.Титков, А.И.Иванов, А.С.Марфунин, Л.В.Бершов, В.М.Кулаков, М.В.Чукичев // Доклады РАН. 1994. Т.335. № 4. С. 438-502.

5. *Смыслов А.А.* Региональные прогнозно-металлогенические исследования на уран и их роль в формировании минерально-сырьевой базы атомной промышленности России / А.А.Смыслов, А.В.Козлов // Записки Горного института. 2011. Т. 194. С. 12-45.

6. *Akkerblom G.* Mapping of groundwater radon potential / G.Akkerblom, J.Lindgren // Uranium exploration data and techniques applied to the preparation of radioelement maps: Proceedings of a Technical Committee meeting. Vienna, 1996. P. 237-255.

7. *Armitage M.* Radioactive halos in a diamond // American Laboratory. 1993. N 18. P. 28-30.

8. *Balfour I.* Famous Diamonds. Christie's Books, 1997. P. 320.

9. *Boyd S.R.* Infrared absorption by the B nitrogen aggregate in diamond / S.R.Boyd, I.Kiflawi, G.S.Woods // Philosophical Magazine B. 1995. Vol. 72. P. 351-361. DOI:10.1080/1364281950823908

10. *Boyd S.R.* The relationship between infrared absorption and the A defect concentration in diamond / S.R.Boyd, I.Kiflawi, G.S.Woods // Philosophical Magazine B. 1994. Vol. 69. P. 1149-1153. DOI:10.1080/01418639408240185

11. *Campbell B.* Radiation Damage of Diamond by Electron and Gamma Irradiation / B.Campbell, A.Maiwood // Physica Status Solidi. 2000. N 1. P. 99-107. DOI:10.1002/1521-396X(200009)

12. *Clark C.D.* The absorption spectra of natural and irradiated diamonds / C.D.Clark, R.W.Ditchburn, H.B.Dyer // Proceedings Royal Society of London A. 1956. N 234. P. 363-381. DOI:10.1098/rspa.1956.0040

13. *Davies G.* Current problems in diamond: towards a quantitative understanding // Physica B. 1999. N 274. P. 15-23. DOI:10.1016/S0921-4526(99)00398-1

14. Diamond from Arkhangelsk diamondiferous province / V.K.Garanin, S.M.Bezborodov, K.V.Garanin, N.N.Golovin, O.V.Palazhchenko // Extended Abstracts and articles of 30th Gemmological Conference. Moscow, 2007. P. 39-41.

15. *Dishler B.* Handbook of spectral lines in diamond. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2012. 467 p.

16. *Eaton-Magana S.C.* Temperature effects on radiation stains in natural diamonds / S.C.Eaton-Magana, K.S.Moe // Diamond and Related Materials. 2016. Vol. 64. P. 130-142. DOI:10.1016/j.diamond.2016.02.009

17. *El-Khayatt A.M.* Radiation shielding of concretes containing different lime/silica ratios // Annals of Nuclear Energy. 2010. N 37. P. 991-995.

18. *Gauthier-Lafaye F.* Natural fission reactors in the Franceville Basin, Gabo: a review of the conditions and results of a «critical event» in a geologic system / F.Gauthier-Lafaye, P.Holliger, P.L.Blanc // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1996. N 23. P. 4831-4852. DOI p.10.1016/S0016-7037(96)00245-1

19. *Harris J.W.* Diamond geology // The properties of natural and synthetic diamond / J.E.Field (ed). London: Academic Press, 1992. P. 345-393.

20. Infrared absorption studies of neutron-irradiated type Ib diamond / Y.Mita, Y.Yamada, Y.Nisida, M.Okada, T.Nakashima // Physica B. 2006. Vol. 376. P. 288-291. DOI p.10.1016/j.physb.2005.12.074

21. Internal radioactive haloes in diamond / M.J.Mendelssohn, H.J.Milledge, E.R.Vance, E.Nave, P.A.Woods // Industrial Diamond Review. 1979. Vol. 39. P. 31-36.

22. International Nuclear Structure and Decay Data Network of the IAEA. URL:https//www-nds.iaea.org (date of access 15.01.2018).

23. *Kanaya K.* Penetration and energy loss theory of electrons in solid targets / K.Kanaya, S.Okayama // Journal Physics D: Applied Physics. 1972. N 5. P. 43-58. DOI p.10.1088/0022-3727/5/1/308

24. *Mironov V.P.* FTIR spectroscopy of annealing processes in neutron irradiated diamonds // Wide Bandgap Layers: Abstract Book 3rd International Conference on Novel Applications of Wide Bandgap Layers. Warsaw, 2001. P. 130-131. DOI p.10.1109/WBL.2001.946572

25. *Nikolaenko V.A.* Effect of γ-irradiation on defect annealing in diamond / V.A.Nikolaenko, V.G.Gordeyev, V.I.Karpukhin // Radiation Effects and Defects in Solids. 1996. N 3. P. 173-182. DOI p.10.1080/10420159608211544

26. *Palmer D.V.* Rate of production of radiation damage in diamond // Properties and growth of diamond / G.Davies (ed). London: INSPEC IEE, 1994. P. 143-152.

27. Radio-colouration of diamond: a spectroscopic study / L.Nasdala, D.Grambole, M.Wildner, A.M.Gigler, T.Hainschwang, A.M.Zaitsev, J.W.Harris, J.Milledge, D.J.Schulze, W.Hofmeister, W.A.Balmer // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2013. N 5. P. 843-861. DOI p.10.1007/s00410-012-0838-1

28. The Diamond Deposits of Kalimantan, Borneo / L.K.Spencer, S.D.Dikinis, P.C.Keller, R.E.Kane // Gems and Gemology. 1988. N 2. P. 67-80.

29. *Vanse E.* X-ray study of neutron irradiated diamonds // Journal Physics C: Solid State Physics. 1971. N 4. P. 257-262. DOI p.10.1088/0022-3719/4/3/001

30. *Vanse E.J.* Possible origins of a-damage in diamonds from kimberlite and alluvial sources / E.J.Vanse, J.W.Harris, H.J.Milledge // Mineralogical Magazine. 1973. Vol. 39. P. 349-360.

31. *Woods G.S.* Infrared absorption studies of the annealing of irradiated diamonds // Philosophical Magazine B. 1984. N 6. P. 673-688. DOI p.10.1080/1364281

32. *Zaitsev A.M.* Optical properties of diamond: a data handbook. New York: Springer, 2001. 502 p.

***Авторы*: Е.А.Васильев**, *канд. геол.-минерал. наук*, *ведущий инженер*, *simphy12@mail.ru* (*Санкт-Петербургский горный университет*, *Санкт-Петербург*, *Россия*), **А.В.Козлов**, *д-р геол.-минерал. наук*, *заведующий кафедрой*, *akozlov@spmi.ru* (*Санкт-Петербургский горный университет*, *Санкт-Петербург*, *Россия*), **В.А.Петровский**, *д-р геол.-минерал. наук*, *старший научный сотрудник*, *petrovsky@geo.komisc.ru* (*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН*, *Сыктывкар*, *Россия*)

Статья принята к публикации 23.01.2018.